

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-203490

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)10月15日

B 41 M 5/26  
G 03 C 1/72  
G 11 B 7/24  
G 11 C 13/04

7447-2H  
8205-2H  
A-8421-5D  
7341-5B

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 光学情報記録部材

⑯ 特 願 昭59-61463

⑰ 出 願 昭59(1984)3月28日

⑱ 発 明 者	大 野 鋭 二	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	木 村 邦 夫	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	山 田 昇	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	赤 平 信 夫	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人	松下電器産業株式会社	門真市大字門真1006番地	
⑳ 代 理 人	弁理士 中尾 敏男	外1名	

明 細 書

1、発明の名称

光学情報記録部材

2、特許請求の範囲

(1) 少なくとも  $\text{Te}$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{Au}$  からなる薄膜で、前記  $\text{Te}$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{Au}$  の原子数の割合が第1図の A、B、C、D で囲まれた領域にある光学的に情報の記録・再生が可能な薄膜を有することを特徴とする光学情報記録部材。

(2) O の一部は少なくとも  $\text{Te}$  の酸化物  $\text{TeO}_2$  として含まれることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の光学情報記録部材。

(3)  $\text{Te}$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{Au}$  の原子数の割合が第1図の A、B、C、D で囲まれた領域にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の光学情報記録部材。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は光、熱等を用いて高速かつ高密度に光学的な情報を記録、再生できる光学情報記録部材

に関するものである。

従来例の構成とその問題点

レーザー光線を利用して高密度な情報の記録、再生を行なう技術は公知である。このような記録再生に用いる記録媒体として基板上に  $\text{Te}$  と  $\text{TeO}_2$  の混合物である  $\text{TeO}_{x_1}$  ( $0 < x_1 < 2$ ) を主成分とする薄膜を設けたものがある(特開昭50-46317号公報、特開昭50-46318号公報、特開昭50-46319号公報、米国特許第3971874号明細書)。添加成分としては  $\text{PbO}_{x_2}$  ( $0 < x_2 < 1$ )、 $\text{SbO}_{x_3}$  ( $0 < x_3 < 1.5$ )、 $\text{VO}_{x_4}$  ( $0 < x_4 < 2.6$ ) 等が使用される。このような記録媒体は再生用の光ビームの照射において透過率変化を大きく得ることが出来る。

しかし、記録、再生装置の小型化、簡易化を図る場合に使用し得るレーザー光源の出力には限度があり、小型の出力20mW 以内の  $\text{He-Ne}$  レーザー発振装置、半導体レーザー発振装置等を使用して記録、再生を行なうには従来の  $\text{TeO}_{x_1}$  ( $0 < x_1 < 2$ ) を主成分とする薄膜を備えた記録媒体で

は感度が不十分である。また、情報を反射光量変化で再生する場合に十分な変化量が得られない。

次に、前記欠点を補うものとして、 $\text{TeO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) に、融点の低い添加材料を適用し、状態変化のスレッシュホールド温度を下げる試み、例えば  $\text{TiO}_x$  ( $0 < x < 1.5$ ) ( $\text{Ti}_2\text{O}$  融点  $300^\circ\text{C}$ ) を添加する方法が有る。

一方状態変化に伴う光学特性の変化を大きくするため、媒体の屈折率を大きくする方法があり、このため、イオン分極率の大きいかつ密度の大きい添加材料を用いる試みがなされている。例えば  $\text{BiOx}_2$ ,  $\text{InOx}_2$  ( $0 < x_2 < 1.5$ ) 等である(特願昭63-109002, 特願昭64-71606)。

これらの方法によって、 $\text{TeO}_x$  を主成分とする記録媒体は、半導体レーザーによる記録、反射光量変化による再生等が可能となった。

しかし、情報社会の進展に伴ない、これまで以上に情報伝達の高速化が要求されるようになると従来以上の記録速度、再生速度、それに伴う記録感度の向上が必要となってきた。

粒が成長することによる光学的変化に基づくものではないかと考えられる。そこで、記録速度を高めるためには、この状態変化をいかに速く終了させるかということが大きな要素であると考えられる。ところで従来の  $\text{TeO}_x$  系薄膜においては、記録時に  $\text{Te}$  粒子が状態変化を起こす場合、 $\text{TeO}_2$  のバリアがあるため安定な結晶状態になるための構造緩和に若干の時間を要する場合があった。こうした記録部材は、情報として映像などを記録する場合は何ら問題とはならないが、高速の応答性が必要とされるコンピュータ用ディスクとして用いる場合などは、機器設計上の制限が加わり好ましくない。

本発明は、こうした現状に鑑みなされたもので  $\text{Te}$  と  $\text{TeO}_2$  の混合物である  $\text{TeO}_x$  に少量の  $\text{Au}$  を添加し、かつ膜中の  $\text{Te}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{Au}$  の原子数の割合が第1図の A, B, C, D の領域にある膜を基板上に有することにより構成されるものであり、従来の  $\text{TeO}_x$  系記録薄膜よりも、はるかに短い時間で記録が完了する。すなわち、はるかに高速で記録、

#### 発明の目的

本発明は従来の  $\text{TeO}_2$  と  $\text{Te}$  の混合物である  $\text{TeO}_x$  を主成分とする光学記録膜を改良し、 $\text{TeO}_x$  薄膜に少量の  $\text{Au}$  を添加することにより  $\text{TeO}_x$  の特長、例えば耐湿性が良いといった利点を残しながら、記録速度、記録感度が従来に比べて大幅に向上した光学情報記録部材を提供するものである。

#### 発明の構成

本発明の光学情報記録部材は、基板上に少なくとも  $\text{Te}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{Au}$  の3元素から構成され、前記3元素の膜中の原子数の割合が第1図の A, B, C, D で囲まれた領域にある光記録薄膜を有することにより構成される。

#### 実施例の説明

$\text{TeO}_2$  と  $\text{Te}$  の混合物である  $\text{TeO}_x$  薄膜は、レーザー光等の高密度な光を照射するとその光学定数が変化し、見た目に黒くなる。この変化を利用して情報を光学的に記録、再生するわけであるが、この変化は、光照射-吸収-昇温というプロセスを経て、膜中の  $\text{Te}$  粒子の状態変化、すなわち、結晶

再生が可能になる。

従来、 $\text{Te}$  もしくは  $\text{Te}$  と  $\text{TeO}_2$  との混合物に第3の物質を添加して光学記録特性を向上させた例がある。これらの例としては、 $\text{Ge}$  や  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Se}$  など、比較的共有結合性の強い元素で  $\text{Te}$  もしくは  $\text{Te}$  と  $\text{TeO}_2$  との混合物と容易にガラス状態を作りやすい物質に限られていた。本発明は、添加する物質として金属結合性の強い元素  $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$  等の内より特に  $\text{Au}$  を選択したもので、本発明の範囲にある場合に限り特異的に  $\text{Au}$  の添加効果が発揮される。本発明における  $\text{Au}$  の役割は以下のように推察される。

$\text{Au}$  は  $\text{TeO}_x$  系薄膜中において記録時、 $\text{Te}$  の状態変化を促進するものであり、つまり結晶核のような働きをしていると考えられ、高速で記録を完了するために少量で大きな効果を得られると想像される。また記録時高速で  $\text{Te}$  の状態変化が完了するということは、例えばレーザー光の照射部が軟化あるいは溶融すると考えたとき、膜の粘性が小さいうちに状態変化が完了するということを意味して

おり、したがって結晶性のより進んだTeの結晶粒子が生成されていると想像される。その結果として再生光のより大きな反射率変化が得られ、高いC/N比が得られると考えられる。また、TeOxはAuを添加することによって光の吸収効率が大きくなる。この結果、より低いパワーのレーザー光でも書き込みが可能となり高感度となる。さらにAuはその性質上酸化を受けないために既知のTeOx膜の優れた耐湿性を損なうことはないと思われる。

次に本発明のAuの添加量が第1図におけるA, B, C, Dに囲まれた領域に限定される理由について説明する。(座標A, B, C, Dを決定した根拠は後述「実施例1」において詳しく説明する)

第1図において直線AB付近より左の組成の領域ではTeが相対的に非常に多く、Oが少なく、すなわち膜中にTeが多くTeO<sub>2</sub>が少ないことを意味している。膜中におけるTeO<sub>2</sub>の働きは、常温でTeが容易に状態変化を起こすのを防ぎ、かつ、水蒸気の存在下でTeが酸化されるのを防ぐものと考えられるがTe-O-Au系薄膜においては直線A

B付近の組成から右の領域が記録薄膜の安定性の点から実用的に使いやすいことがわかった。また、直線CD付近より右の組成の領域はTeが少なく、Oが非常に多いところで、膜中にTeが少なくTeO<sub>2</sub>が多いことを意味している。本発明の記録薄膜への記録は膜中のTeの状態変化を利用するものであり、膜中のTeが少なくなると光吸収効率が低下するとともに、記録時にTeの十分な結晶粒が生成されず、十分な光学濃度変化が得られない。Te-O-Au薄膜においては直線CD付近の組成から左の領域で、実用上十分な記録感度、光学濃度変化が得られた。

次にAuの添加濃度について説明する。第1図のC点からD点にかけてはTeOx膜にAuを添加すると光の吸収効率が向上し記録感度が良くなる領域であるが、さらにAuを添加しすぎると膜中のTeの相対量が減少し、記録前後の反射光量変化が低下してしまう。したがってTeO<sub>2</sub>含量の多い領域でかつD点付近よりAu濃度の高い領域では反射光量変化の大きさの点から実用的でない。またB点か

らA点にかけては膜中にTeが十分に含まれる領域であり、Teの状態変化、すなわち結晶粒の増大を促進させるAuを添加しすぎると常温でもTeが状態変化を起こしやすくなり、膜の安定性が低下する。またAu自体金属結合性が強いので、膜が非晶質状態では存在しにくくなる。加えて膜中のOの相対量、すなわちTeO<sub>2</sub>の相対量も減少するため耐湿性が低下することがわかった。更にTeの多い領域に多量のAuを添加すると、未記録状態での反射率が非常に大きくなり光吸収効率が低下し感度が低下すると同時に、記録前後における反射率の変化量が小さくなり高いC/N比が得られなくなった。したがって、Te含量の多い領域では、A点付近よりAu濃度の高い領域は、記録薄膜の安定性とC/N比の低下の点から実用的でない。またAuは膜中に少量存在するだけでTeの状態変化に要する時間を大幅に短縮させることができるが、直線BCより下のAuのさらに少ない領域では結晶核の成分が少なくなり、高速で記録を完了するという本発明の目的を達成できない。上記理由から膜中に

おけるTe, O, Auの原子数の割合は第1図のA, B, C, Dに囲まれた領域に限定した。なお、第1図におけるA~Eの座標は以下の通りである。

(Te, O, Au) at%

A: (72, 18, 10)

B: (78, 20, 2)

C: (39, 59, 2)

D: (32, 48, 20)

E: (36, 54, 10)

以上述べた理由により、本発明による光学情報記録部材は、高速で記録が完了し、かつ高感度、高C/N比を得ることができ、しかも優れた耐湿性を有するものである。

次に図面を参照しながら本発明を詳しく説明する。

第2図は本発明による光学情報記録部材の断面図である。

1は基板であり、金属、例えばアルミニウム、銅等、ガラス、例えば、石英、バイレックス、ソーダガラス等、あるいは樹脂、例えばABS樹脂、

ポリスチレン、アクリル、塩ビ等、又透明フィルムとしては、アセテート、テフロン、ポリエステル等が使用できる。中でも、ポリエステルフィルム、アクリル板等を使用する場合、透明性がすぐれており、形成せしめた信号像を光学的に再生する際に有効である。

2は記録薄膜であり、基板1上に蒸着、スパッタリング等によって形成される。蒸着には抵抗加熱のように多部から加熱する方法と電子ビームのように試料を直接加熱する方法があり、どちらも使用可能である。しかし、蒸着の制御性、量産性等から考えて電子ビーム法の方が優れている。以下電子ビーム法を用いて、Te, O, Auの3元素からなる薄膜を製造する方法について述べる。

基板上にTe, O, Auの混合物を形成するわけであるが、実際にはTe, TeO<sub>2</sub>, Auの混合物を形成することになり、そのために3源蒸着が可能な蒸着機を用いて、それぞれのソースからTeO<sub>2</sub>, Te, Auを蒸着する。また2源ソースを用いる場合は、一方からAuを蒸着し、他方からはTeO<sub>2</sub>と

TeO<sub>2</sub>を一部還元する作用を有する金属粉末、例えば、Al, Cu, Fe, Crなどを混在させ、所定の温度で熱処理したものを用いて、TeO<sub>2</sub>とTeを同時に蒸着し、基板上にTeO<sub>2</sub>, Te, Auの混合物を形成する。また1源ソースを用いる場合は、前記2源ソースを用いる場合のTeO<sub>2</sub>とTeを蒸着する側のソースにAuも混在させて、TeO<sub>2</sub>, Te, Auを1源より蒸着することも可能である。

以下、より具体的な例で本発明を詳述する。

#### 実施例 1

3源蒸着が可能な電子ビーム蒸着機を用いて、TeO<sub>2</sub>, Te, Auをそれぞれのソースから、150rpmで回転する厚さが1.1mm、直径が200mmのアクリル樹脂基板上に蒸着し、光ディスクを試作した。蒸着は真空度が $1 \times 10^{-3}$  Torr以下で行ない、薄膜の厚さは1200Åとした。各ソースからの蒸着速度は記録薄膜中のTe, O, Auの原子数の割合を調整するためにいろいろと変化させた。

上記方法により作成した種々の光ディスクのオ

ージェ電子分光法(以下AESと略す)による元素分析結果と、1500rpmで回転する光ディスク中心より75mmの位置に記録完了時に最もC/N比が大きくなるようなレーザーパワーで書き込んだ単一周波数5MHzの信号の記録後33msec(レーザー光を照射してから光ディスクが1回転するのに要する時間)のC/N比と2min(すべての光ディスクで記録は完了していた)のC/N比、および耐湿性試験の結果を第1表に記す。

(以下余白)

第 1 表

ディスクNo	AES元素分析結果			信号記録直後のC/N比(dB)		耐湿性
	Te(at%)	O	Au	33msec後	2min後	
No 1	35	59	6	39	39	○
No 2	44	55	1	43	47	○
No 3	41	51	8	67	67	○
No 4	36	46	18	51	51	○
No 5	35	42	23	47	47	○
No 6	48	49	3	60	60	○
No 7	56	42	2	55	56	○
No 8	46	42	12	54	54	○
No 9	48	37	15	51	51	○
No 10	63	35	2	58	58	○
No 11	59	33	8	63	63	○
No 12	69	30	1	54	57	○
No 13	66	20	14	51	51	△
No 14	72	18	10	55	55	△
No 15	73	23	4	58	58	○
No 16	78	17	5	58	58	×
No 17	67	30	3	62	62	○
No 18	68	32	0	60	56	○
No 19	61	39	0	47	53	○
No 20	48	52	0	40	48	○

なお、前記記録再生試験は第3図のような系で行なった。光導体レーザー14を出た波長830 nmの光は第1レンズ15によって疑似平行光3となり第2のレンズ4で丸く整形した後、第3のレンズ5で再び平行光になり、ミラー6で光軸を変換した後ハーフミラー11を介して第4のレンズ7で、光ディスク上に波長限界約0.8 μmの大きさのスポット9に集光される。この円スポット9によって照射された光ディスク8上の記録膜はTeの状態変化による黒化変態し記録が行なわれる。ここで半導体レーザーを制御して光ディスク上に情報信号を記録することができる。

信号の検出は、光ディスク面8からの反射光10をハーフミラー11を介して受け、レンズ12を通じて光感応ダイオード13で行なった。

第1表においてレーザー照射後33 msecより2 minの方がC/N比が大きいものは33 msec後にはまだ薄膜中でTeの結晶粒の成長が進んでいるものと考えられ記録がまだ完了していないことを示し、レーザー照射後33 msecと2 minで

C/N比が同じものは33 msec後に記録が完了していることを示している。

また、耐湿性試験は光ディスク作製時にガラス基板上(18×18×0.2 mm)にも記録薄膜を蒸着して耐湿性試験用サンプルとし、50°C、90% RH中に放置することにより行ない、第1表における耐湿性評価は、10日目の状態が顕微鏡観察で何ら変化の認められないものが○で、多少の変化が認められたものが△、結晶化が進んで黒い模様が認められたもの、あるいは膜中のTeが酸化して透過率が増大したものを×とした。

第1表から明らかなように、記録完了後のC/N比が50 dB以上で、かつレーザー光照射後33 msecには記録が完了しており、かつ耐湿性の良好なTe-O-Au系薄膜の組成は第1図におけるA、B、C、Dに囲まれた領域にある。特にA、B、C、Dに囲まれた領域はC/N比が55 dBを超える領域であり、実用に最も適している。なお、第1図における①～②②は本実施例における光ディスクの組成の図中での位置を示したも

のである。

なお、第2表に本実施例におけるAuの代わりに参考例としてAgおよびCuを用いて、Te-O-Ag系薄膜およびTe-O-Cu系薄膜を有する光ディスクを作製し、かつ本実施例と同様の試験を行なった結果を示す。第2表から明らかなようにAgおよびCuを添加した場合にはAuを添加した場合のような信号の高速な記録完了は得られなかった。

第2表

ディスクNo	AES元素分析結果			信号記録直後のC/N比(dB)		耐湿性
	Te(at%)	O	Ag	33 msec後	2 min後	
No 21	59	39	2	45	50	○
No 22	52	43	5	40	43	○
No 23	66	27	7	46	52	○
No 24	49	37	14	38	44	○
No 25	42	36	22	35	39	○
	Te	O	Cu			
No 26	70	27	3	47	62	△
No 27	48	47	5	38	43	×
No 28	57	38	5	40	43	×
No 29	59	30	11	36	40	×
No 30	41	40	19	32	35	×

## 実施例 2

2源ソースにより蒸着可能な電子ビーム蒸着機を用いて一方のソースからAuを、他方のソースからTeとTeO<sub>2</sub>を蒸着し光ディスクを作製した。ここで一つのソースからTeとTeO<sub>2</sub>を同時に蒸着する方法について説明する。まず出発原料としてTeO<sub>2</sub> 85 wt%, Al 15 wt%を少量のアルコールを用いて混合し、粉末25gを石英ボートに乗せ、電気炉を用いて700°CでN<sub>2</sub>ガスを流しながら2時間焼成してTeO<sub>2</sub>の一部を還元しその後この焼成物を粉碎しプレスして成型体(ペレット)を得、これを蒸着した。上記の方法により実施例1と同様の3クリル樹脂基板上に、蒸着速度がAuは1 Å/S, (Te + TeO<sub>2</sub>)は20 Å/Sで蒸着し、1200 Åの記録薄膜を形成し光ディスクを作製した。前記記録薄膜をAESにより元素分析した結果Te: 60 at%, O: 35 at%, Au: 5 at%であり、また実施例1と同様の記録再生試験および耐湿性試験を行なったところ、レーザー光照射後33 msecと2 minでのC/N比は共

に62 dB であって高速に記録が完了していることが確認され、また耐湿性評価は○であった。

### 実施例 3

一つのソースのみから蒸着してTe-O-Au薄膜を得るために出発原料として、TeO<sub>2</sub>:60wt%, Al:10wt%, Au:30wt%を少量の3ルコールを用いて混合し粉末25gを石英ボートに乗せ、電気炉を用いて700℃でN<sub>2</sub>ガスを流しながら2時間焼成してTeO<sub>2</sub>の一部をAlで還元し、その後この焼成物を粉碎しプレスしてペレットを得、これを蒸着した。上記の方法により実施例1に用いたアクリル樹脂基板上に、蒸着速度を20Å/sで蒸着し、1200Åの記録薄膜を形成し光ディスクを作製した。前記記録薄膜をAESにより元素分析した結果Te:57at%, O:36at%, Au:7at%であり、また実施例1と同様の記録再生試験および耐湿性試験を行なったところ、レーザー光照射後33 msecと2 minでのC/N比は共に60 dB であって高速に記録が完了していることが確認され、また耐湿性評価は○であった。

### 発明の効果

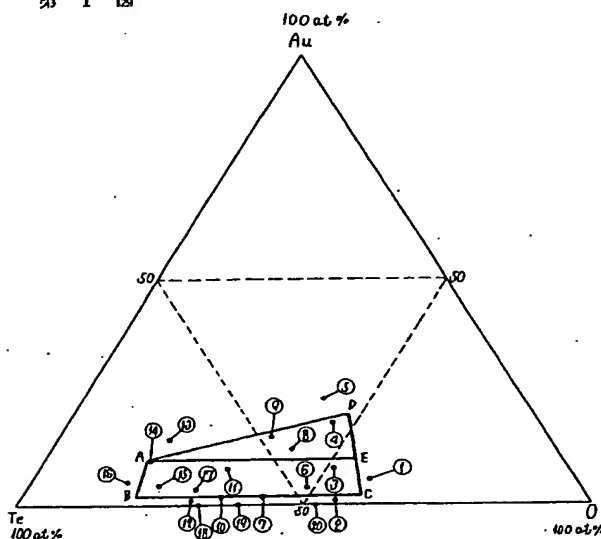
以上のように、本発明による光学情報記録部材は少なくともTe, O, Au からなり、前記Te, O, Au の原子数の割合が第1図のA~Dで囲まれた領域にある光学的に情報の記録・再生が可能な薄膜を有することを特徴とすることにより、従来のTeO<sub>x</sub> 薄膜を有する光学情報記録部材よりも記録速度、記録感度、C/N比で大幅に優るものであり、かつ、優れた耐湿性を有するものである。

### 4、図面の簡単な説明

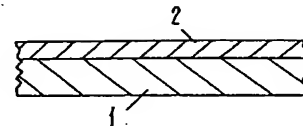
第1図は本発明による光学情報記録部材の有する記録薄膜におけるTe, O, Au の有効な組成領域を示す組成図、第2図は本発明による光学情報記録部材の一例を示す要部断面図、第3図は本発明による光ディスクに情報信号を記録・再生する装置の概略構成図である。

4、5、7、12、15……レンズ、6……ミラー、8……ディスク、9……スポット、11……ハーフミラー、13……光感応ダイオード、14……半導体レーザー。

第 1 図



第 2 図



第 3 図

